

PREPARATION OF POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYOLEFIN

Patent number: JP3140308
Publication date: 1991-06-14
Inventor: MIYA SHINYA; others: 01
Applicant: CHISSO CORP
Classification:
- international: C08F10/00; C08F4/654
- european:
Application number: JP19890280463 19891027
Priority number(s):

Abstract of JP3140308

PURPOSE: To prepare the subject highly strong and active catalyst comprising porous spherical particles by stirring the complex compound of a Mg compound with an alcohol in the presence of a surfactant in a solvent at a temperature of \geq the melting point, rapidly cooling the stirred suspension, drying the resultant solid particles and subsequently treating the dried solid particles with a halogenated Ti and an electron-donor.

CONSTITUTION: A magnesium compound (e.g. magnesium chloride) and an alcohol (e.g. ethanol) are reacted with each other in an inactive organic solvent (e.g. hexane) to prepare a complex compound, which is heated and stirred in the presence of a nonionic surfactant at a temperature range of \geq the melting point to give a suspension solution. The suspension solution is rapidly cooled to form a spherical solid component without the evaporation of the alcohol. The solid component is partially dried and subsequently treated with titanium halide (e.g. titanium tetrachloride) and an electron donor (e.g. isobutyl phthalate) to provide the objective polymerization catalyst component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑫ 公開特許公報(A) 平3-140308

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月14日

C 08 F 10/00
4/654

M F C

8016-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン用重合触媒の製法

⑰ 特 願 平1-280463

⑱ 出 願 平1(1989)10月27日

⑲ 発 明 者 宮 新 也 千葉県市原市五井2533番地50号

⑲ 発 明 者 大 野 勝 彦 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地2号

⑳ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン用重合触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱撹拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行つてなる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成が一般式、

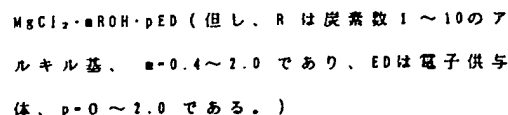


ルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの実質的な蒸発を伴わず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物-アルコール錯体と同じ組成(一般式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ 、但し、Rは炭素数1 \sim 10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体 $p=0 \sim 2.0$ である。)を有する球形固体成分を得る特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、



である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を

該ハロゲン化チタン中のTiと該固体成分中のMgCl₂とのモル比が1~100、-20~200℃で5分~6時間反応させる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(7) 乾燥固体触媒成分と電子供与性化合物との反応を該化合物とMgCl₂とのモル比が0.01~0.8、-20~200℃で5分~6時間行う特許請求の範囲第1項に記載の製法。

とスプレー冷却法が公知である。スプレー乾燥法(特開昭49-65,999、特開昭52-38,590、特開昭56-45,206、特開昭57-198,709、特開昭59-131,606、特開昭63-289,005)では、マグネシウム化合物の水あるいはアルコール溶液を、加熱窒素気流中にスプレーし、生成した液滴から水あるいはアルコールを加熱窒素により蒸発させて、球形の固体担体粒子を得るものである。この方法では、粒子から溶剤が連続的にかつ急激に蒸発するため、粒子は多孔性で溶剤含有量が一定しない不均質なものになるという問題点があった。

また、スプレー冷却法(特表昭63-503,550)は一般式MgCl₂·xLOH·ySKYのマグネシウム化合物を熔融状態で、冷却不活性液状流体で冷却したチャンバー中にスプレーし、溶剤の蒸発なしに球形の固体担体粒子を得るものである。しかしながら、この方法で得られる担体粒子の形状は不十分な場合が多く、しかも、ハロゲン化チタン処理をする時に、粒子が壊れてしまうという問題点があった。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリオレフィン用の重合固体触媒成分の製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリオレフィン用の重合固体触媒成分において、粒径が大きく球形な固体触媒成分を製造する方法に関する。

[従来の技術及びその問題点]

ポリオレフィン用重合触媒としては、一般的にはチーグラ-ナッタ系触媒が用いられている。この触媒系の一つとして、マグネシウム化合物を担体とする担持型触媒が公知であり、重合活性に優れた性能を示す数多くの特許が報告されている。このような担持型触媒においては、触媒粒子の形状を制御することが望ましく、そのような方法もいくつか知られてはいるが、粒径が大きく球形な固体触媒成分を得る方法としては不十分なものが多い。

そのような方法の一つとして、スプレー乾燥法

さらに、別な方法としては、担体成分の熔融物を適当な油中に乳化して球状熔融粒子を形成させ、次いでこれを冷却した炭化水素媒体中に添加して急速に固化させる融体急冷法がある(特開昭55-135,102、特開昭55-135,103、特開昭56-67,311、特開昭59-132,929)。しかしながら、この方法において、得られた担体をアルミニウム化合物で処理しない場合には、次のハロゲン化チタン処理時に担体の粒子が破壊されてしまうことが多く、またアルミニウム化合物で処理する場合には触媒活性が低下する場合が多いという問題点があった。

本発明者は、上記の問題点を解決すべく研究を重ねた結果、マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの蒸発なしに球形担体を得た後、その担体を特定のアルコール/MgCl₂比まで乾燥することにより、ハロゲン化チタン処理時に

粒子の腐蝕がなくなり、しかも触媒活性の優れた、粒径が大きく球形の固体触媒成分が得られることを見だし、この知見にもとづいて本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記 (1)～(7) の構成を有する。

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの突発的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを経験とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行つてなる前記第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を該ハロゲン化チタン中のTiと該固体成分中の HgCl_2 とのモル比が1～100、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で5分～6時間反応させる前記第1項に記載の製法。

(7) 乾燥固体触媒成分と電子供与性化合物との反応を該化合物と HgCl_2 とのモル比が0.01～0.8、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で5分～6時間行う前記第1項に記載の製法。

すなわち、本発明の代表的構成はマグネシウム化合物とアルコール類及び電子供与体化合物を不活性有機溶媒中で反応させて得た、一般式、 $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)で表される錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの突発的な蒸発なしに、上記組成と同じ組成を有する球形固体成分を得た後、該固体成分をその組成が一般式、 $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)になるまで部分的に乾燥し、その後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを経験とするオレフィン重合用触媒成分の製法である。

が一般式、

$\text{HgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である前記第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの突発的な蒸発を伴わず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物-アルコール錯体と同じ組成 (一般式 $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ 、但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)を有する球形固体成分を得る前記第1項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、

$\text{HgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である前記第1項に記載の製法。

2.0であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)になるまで部分的に乾燥し、その後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを経験とするオレフィン重合用触媒成分の製法である。

本発明において使用されるマグネシウム化合物は、無水塩化マグネシウムであり、市販品に含まれる程度の微量の水分を含むものであってもよい。また使用するアルコール類 (一般式 ROH で表われ、Rは炭素数1～10のアルキル基である。)としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、1-プロピルアルコール、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等を挙げることができる。これらの中では、エタノールが好んで用いられる。これらのアルコールを2種類以上混合して使用することもできる。

本発明に使用する不活性有機溶媒は、マグネシウム化合物、アルコール類及びこれらが反応して生成する錯体化合物に対して不活性で、しかも溶

融状態における錯体粒子の懸濁物が形成できないほど高度な親和性を示すものであってはならない。具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン及び流動パラフィンのような脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクメンのような芳香族炭化水素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン及びジクロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素である。

本発明においてはマグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて錯体化合物を生成させるが、アルコール/塩化マグネシウムのモル比は、3.0~6.0の範囲である。また、後述の電子供与体をこの反応時に添加してもよく、その添加量は電子供与体/塩化マグネシウムのモル比で0~2.0の範囲である。不活性有機溶媒の使用量は、塩化マグネシウム10g当り0.1~10L、好ましくは0.3~5Lである。反応温度及び反応時間には、特に制限はないが、温度に関しては、錯体生成反応を迅速に行わせ、引き

続き生成した錯体を溶融状態で不活性有機溶媒中に懸濁させるために70℃以上が好んで用いられる。

本発明においては、前記錯体を上述した不活性有機溶媒に懸濁させるに際して界面活性剤を存在させる。界面活性剤としては、油溶性のもので、非イオン型界面活性剤が好ましい。例えば、ソルビタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル等で、より具体的にはソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンジステアレート、プロピレングリコールモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ジエチレングリコールモノステアレート、ジエチレングリコールモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノラウレート等を挙げることができる。

界面活性剤の使用量は、マグネシウム化合物と

アルコール類の錯体が不活性有機溶媒中で乳化懸濁するに足る量存在すればよく、不活性有機溶媒中の過度は0.01~50g/L、好ましくは0.1~30g/Lの範囲である。

本発明においては、上記錯体を不活性有機溶媒中、非イオン型界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の温度で加熱し、しかも攪拌すれば、該錯体粒子を溶融状態で含有する懸濁液を形成することができる。加熱温度は錯体が溶融する温度以上なら、特に制限はないが、好ましくは70℃以上が用いられる。乳化懸濁状態にある錯体粒子のサイズは、約1~200μm程度の範囲で球状の形状になっている。

上記懸濁液を急速に冷却して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得ることができる。急冷する方法としては、該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させる方法が好んで用いられる。ここで用いる不活性有機溶媒としては、前に例示した不活性有機溶媒中から選択

することができる。この溶媒の温度は、溶融状態にある該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却されていれば特に制限はないが、好ましくは0℃以下に冷却して使用する。

固化した粒子は、過濾、遠心分離等の方法により分離採取することができる。得られた固体成分の組成は、原料のマグネシウム化合物-アルコール溶液と同じ組成を有しており、固体粒子の粒径は、1~150μm程度で球形のものが製造できる。

本発明において使用される上述の固体成分の乾燥方法は、室温での不活性ガス通気、加熱した不活性ガスの通気、あるいは減圧下での室温または加熱乾燥である。さらに、上記乾燥法を組み合わせて用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素が好んで用いられる。乾燥条件は、乾燥後の固体成分の組成が、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{OROH} \cdot \text{pED}$ (但し、Rは炭素数1~10のアルキル基、 $\text{p}=0.4\sim2.0$ であり、EDは電子供与体、 $\text{p}=0\sim2.0$ である。)の範囲に入るように選定する必要がある。

乾燥後の固体成分組成において α が2.0より大きくなると固体粒子は次のハロゲン化チタン処理において破壊され、粒子は不定形の微粉になる。また α が0.4より小さくなると触媒活性は大きく低下する。さらに、乾燥条件は急激なアルコールの蒸発を避けるため、乾燥温度は低温で行うのが良く、しかも乾燥時間は少なくとも2～3時間は必要である。このような条件において、好ましくは、乾燥時間は5～1,000時間、乾燥温度は室温～90℃の範囲である。

本発明において使用されるハロゲン化チタンは、具体的には、四塩化チタン、四臭化チタン、三塩化メトキシチタン、三塩化フェノキシチタン、二塩化ジメトキシチタン、塩化トリメトキシチタン等を挙げることができる。好ましくは、四塩化チタンが用いられる。上記ハロゲン化チタンは、不活性溶剤で希釈して用いてもよい。

不活性溶剤としては具体的には、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化

ル比が1～100、好ましくは3～50である。また、電子供与性化合物と固体成分中の $HgCl_2$ のモル比は、0.01～0.8、好ましくは0.05～0.7である。反応温度は、-20～200℃、好ましくは、50～150℃である。反応時間は、5分～6時間、好ましくは、10分～5時間である。この反応は、上記の反応条件内なら何回繰り返してもよく、また、その際電子供与性化合物は添加してもしなくてもよいが、少なくとも1回はいずれかの反応において添加しなければならない。

反応後、遠別またはデカンテーションにより固体を分離後、不活性炭化水素溶剤で洗浄し、未反応物あるいは副生成物等を除去する。

該洗浄の際使用する溶剤としては、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン等を挙げることができる。好ましくは、ヘキサン、ヘプタンである。かくして得られた固体触媒成分は、乾燥して、粉体の状態で保存することもできるし、上記の不活性炭化水素溶剤に懸濁させて保存することもできる。

炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。好ましくは、1,2-ジクロロエタンが用いられる。

本発明のハロゲン化チタン処理時に(同時に)用いられる電子供与性化合物は、カルボン酸類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、酸無水物、アミン類、ニトリル類、ホスフィン類等である。これらの中では、エステル類が好んで用いられる。具体的には、安息香酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸フェニル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*-ブチル等を挙げることができる。好ましくは、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*-ブチルを用いることができる。

上記で得られた本発明の方法に係わる乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応においては、ハロゲン化チタン中のTiと固体成分中の $HgCl_2$ のモ

上記で得られた固体触媒成分は、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物と組み合わせることにより、オレフィン重合用触媒とすることができる。有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等を挙げることができる。好ましくは、トリエチルアルミニウムである。

有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラ

ン、ジ-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等を挙げることができる。好ましくは、ジフェニルジメトキシシラン、ジ-ブチルジメトキシシランである。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン1モルに対して10～1,000モル、好ましくは、50～500モルである。有機ケイ素化合物の使用量は、有機アルミニウム化合物1モルに対して0.01～2モル、好ましくは0.05～1モルである。

本発明において重合反応に用いられるオレフィン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等である。これらのオレフィンの重合においては、単独重合のみならず、他のオレフィンの1種または2種以上との共重合をも含むものである。

も可能である。ポリマー分子量を調節するためには、重合系に水素のような分子重量調節剤を加えることが効果的である。

また、本発明に係る上述の触媒は、上記オレフィン類とブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、スチレン、シクロプロパン、シクロブテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等との共重合にも有効である。

重合は、液相中あるいは気相中で行うことができる。液相中で重合を行う場合は、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン等の不活性炭化水素溶剤を重合媒体としてもよいし、さらには液化プロピレン、液化ブテン-1等の液化オレフィンそれ自体を溶媒として用いることも可能である。

重合温度は、40～200℃、好ましくは50～150℃である。重合圧力は、大気圧～100kg/cm²G、好ましくは5～50kg/cm²Gである。重合は、回分式、半連続式あるいは連続式のいずれでもよいが、工業的には連続式重合が好ましい。また、重合を重合条件の異なる多段重合によって行うこと

〔発明の効果〕

本発明の方法を用いれば、ハロゲン化チタン処理時にも、急冷法で得られた固体成分の粒子形状は破壊されることなく、さらに触媒活性の優れた、粒径の大きなしかも球形の固体触媒成分が得られる。そしてこの触媒成分を利用した触媒をオレフィンの重合に使用することにより、粒径ならびに粒度分布の良好なポリオレフィンが得られる。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

(a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS製オートクレーブに、ケロシン467ml、スモイルP-55(錦松村石油社製)233ml、無水MgCl₂を14.3g、乾燥エタノール35.2ml、エマゾールS-20(花王鶴社製、ソルビ

タンジステアレート) 6g、フタル酸ジイソブチル (DBP) 5.80gを入れた。この混合物を攪拌しながら、100℃に加熱し溶解した。1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径400のテフロン製チューブを用いて、予め-30℃に冷却された脂肪ヘキサン2Lを吸入してある SUS製オートクレーブに移送した。生成物を通過により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分45gを得た。固体粒子は球形であり、粒径は10~50 μ mであった。分析結果から、この固体成分の組成は出発溶液と同じ $HgCl_2 \cdot 4EtOH \cdot 0.13DBP$ であった。

得られた固体成分の内15gを室温で、155時間、2g/minの流量の窒素を用いて通気乾燥した。分析結果から、得られた乾燥固体成分の組成は $HgCl_2 \cdot 1.5EtOH \cdot 0.13DBP$ であった。

ガラスフラスコ中において、乾燥固体成分5g、四塩化チタン 400g、脂肪1,2-ジクロロエタン 600gを混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル1.70gを加えた。100℃で2時間加熱した後、デカンテーション

した。得られたポリマーは球形で、平均粒径は1170 μ mであった。

実施例2

(a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を195時間にした以外は、実施例1と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、 $HgCl_2 \cdot 0.9EtOH \cdot 0.13DBP$ であった。

(b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン130gが得られ、触媒活性は6500g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の1.1重量%であり、また、密度は0.34g/cm³であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は1010 μ mであった。

実施例3

(a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS製オートクレーブに、ケロ

ンにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 400g、脂肪1,2-ジクロロエタン 600gを加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、脂肪ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

(b) オレフィン重合体の製造

窒素置換した3Lの SUS製オートクレーブに、ヘキサン 1.5L、トリエチルアルミニウム 3000l、ジフェニルジメトキシシラン 0.45000l、固体触媒200gを添加後、室温において全圧が1kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に吸入し10分間重合した。その後、70℃に昇温し、水素1500gを吸入した。70℃で全圧が7kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に吸入し2時間重合した。

未反応プロピレンを排出して、通過後、得られたポリプロピレンを乾燥した。166gが得られ、触媒活性は8300g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の0.7重量%であり、また、密度は0.35g/cm³であった。

シン4670g、スモイルP-55(錦松村石油社製) 2330g、無水 $HgCl_2$ を14.3g、乾燥エタノール 35.20g、エマゾールS-20(花王鶴社製、ソルビタンジステアレート) 6gを入れた。この混合物を攪拌しながら、100℃に加熱した。

1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径400のテフロン製チューブを用いて、予め-30℃に冷却された脂肪ヘキサン2Lを吸入してある SUS製オートクレーブに移送した。生成物を通過により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分38gを得た。固体粒子は球形であり、粒径は10~70 μ mであった。

また、分析結果から、この固体成分の組成は出発溶液と同じ $HgCl_2 \cdot 4EtOH$ であった。

得られた固体成分の内15gを室温で、185時間、2g/minの流量の窒素を用いて通気乾燥した。分析結果から、得られた乾燥固体成分の組成は、 $HgCl_2 \cdot 1.4EtOH$ であった。

ガラスフラスコ中において、乾燥固体成分5g、四塩化チタン 400g、脂肪1,2-ジクロロエ

タン 500ml を混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル 1.70ml を加えた。100℃で2時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 400ml、精製1,2-ジクロロエタン 500ml を加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

(b) オレフィン重合体の製造

窒素置換した3LのSUS製オートクレーブに、ヘキサン 1.5L、トリエチルアルミニウム 300ml、ジフェニルジメトキシシラン 0.45000l、固体触媒 250g を添加後、室温において全圧が 1 kg/cm²g になるようにプロピレンを連続的に導入し、10分間重合した。その後、70℃に昇温し、水量 1500ml を導入した。70℃で全圧が 7 kg/cm²g になるようにプロピレンを連続的に導入し、2時間重合した。

未反応プロピレンを排出して、過過後、得られたポリプロピレンを乾燥した。150g が得られ、触

媒活性は 7500g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 2.2重量%であり、また、嵩密度は 0.30g/ml であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は 1410μm であった。

比較例 1

(a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を 540時間にした以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、 $\text{HgCl}_2 \cdot 0.1\text{EtOH} \cdot 0.13\text{DBP}$ であった。

(b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン 14g が得られ、触媒活性は 700g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 10.5重量%であり、また嵩密度は、0.31g/ml であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は 490μm であった。

比較例 2

(a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を 31時間にした以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、 $\text{HgCl}_2 \cdot 2.8\text{EtOH} \cdot 0.13\text{DBP}$ であった。

この乾燥固体成分を用いてハロゲン化チタン処理を行ったところ、担体は破壊されて、その形状は不定形の小さな粒子になった。

(b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン 82g が得られ、触媒活性は 4100g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 3.5重量%であり、また、嵩密度は 0.26g/ml であった。得られたポリマーは不定形で、平均粒径は 630μm であった。

比較例 3

(a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS 製オートクレーブに、クロ

シン 4670ml、スモイル P-55 (鶴松村石油社製) 2330ml、無水 HgCl_2 を 14.3g、乾燥エタノール 35.20ml、エマゾール S-20 (花王鶴社製、ソルビタンジステアレート) 6g、フタル酸ジイソブチル (DBP) 5.80ml を入れた。この混合物を攪拌しながら、100℃に加熱した。1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径 4mm のテフロン製チューブを用いて、予め -30℃に冷却された精製ヘキサン 2L を導入してある SUS 製オートクレーブに移送した。

生成物を過過により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分 45g を得た。固体粒子は球形であり、球径は 10~50μm であった。また、分析結果から、この乾燥固体成分の組成は出発溶液と同じ $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{EtOH} \cdot 0.13\text{DBP}$ であった。

ガラスフラスコ中に、固体成分 10g 及びヘキサン 100ml を入れ、攪拌下 5℃でトリエチルアルミニウム 17.20ml を滴下した後、25℃で1時間攪拌し、さらに 80℃で3時間攪拌した。固体部を過過により採取し、ヘキサンで充分洗浄した。

ガラスフラスコ中において、上記固体成分 5g、四塩化チタン 400 μ l、精製1,2-ジクロロエタン 600 μ lを混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル1.70 μ lを加えた。

100℃で2時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 400 μ l、精製1,2-ジクロロエタン 600 μ lを加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

(b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン280gが得られ、触媒活性は1400g・PP/g・Cat.であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の6.7重量%であり、また、嵩密度は0.32g/ μ lであった。得られたポリマーは不定形で、平均粒径は510 μ mであった。

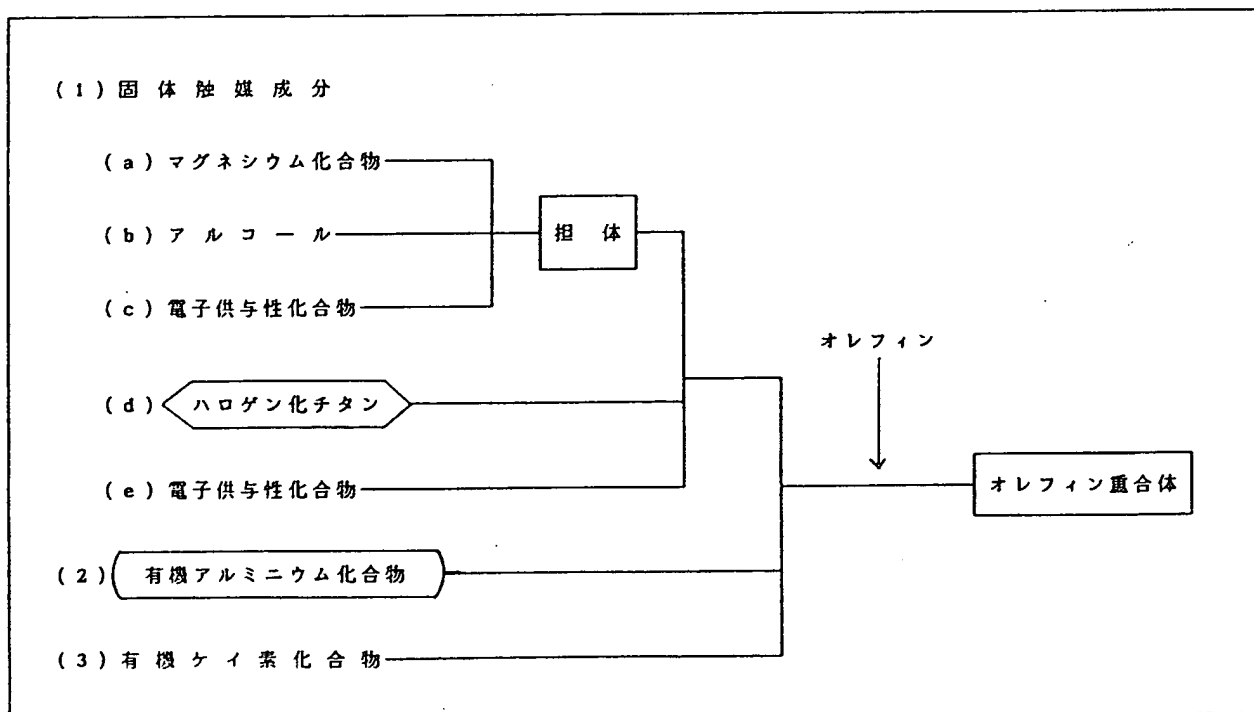
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に係る触媒を使用するオレフィン重合体の製造工程図（フローシート）である。

以 上

特許出願人 チッソ株式会社
代理人 弁理士 佐々井 彌太郎
同 上 野 中 克 彦

第 1 図



手続補正書 (自発)

平成2年1月11日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

平成1年特許願第280,463号

2. 発明の名称

ポリオレフィン用重合触媒の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号(〒530)

(207) チッソ株式会社

代表者 野木 貞雄

4. 代理人

東京都中央区築地4丁目4番15号(〒104)

東銀座ロイヤルハイツ403号

(8551) 弁理士 野中 克彦

(電話 545-0630)



5. 補正命令の日付

自発補正



9. 添付書類

別紙 (特許請求の範囲の全文)

1 通

以上

6. 補正により増加する請求項の数

なし

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲ならびに発明の詳細な説明の各欄。

8. 補正の内容

明細書をつぎのように訂正します。

A. 特許請求の範囲の全文を別紙のように訂正します。

B. 発明の詳細な説明をつぎのように訂正します。

(1) 第6頁9行目の「破壊されていもう」を「破壊されてしまう」に訂正します。

(2) 第9頁5行目の「乾燥固体触媒成分」を「乾燥固体成分」に訂正します。

(3) 第10頁9～10行目の「ROHで表われ」を「ROHで表わされ」に訂正します。

別紙 (特許請求の範囲の全文)

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行ってなる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成が一般式、

$$\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED} \quad (\text{但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、} n=1.0 \sim 6.0 \text{ であり、EDは電子供与体、} p=0 \sim 2.0 \text{ である。})$$

である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの実質的な蒸発を伴わ

ず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物—アルコール錯体と同じ組成（一般式 $MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$ 、但し、R は炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体 $p=0 \sim 2.0$ である。）を有する球形固体成分を得る特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、

$MgCl_2 \cdot mROH \cdot pED$ （但し、R は炭素数1～10のアルキル基、 $m=0.4 \sim 2.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。）

である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を該ハロゲン化チタン中のTiと該固体成分中の $MgCl_2$ とのモル比が1～100、 $-20 \sim 200^\circ C$ で5分～6時間反応させる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(7) 乾燥固体成分と電子供与性化合物との反応を該化合物と $MgCl_2$ とのモル比が0.01～0.8、 $-20 \sim 200^\circ C$ で5分～6時間行う特許請求の範囲第1項に記載の製法。